

03

Влияние интеркаляции меди на резистивное состояние соединений в системе Cu–HfSe₂

© В.Г. Плещев¹, Н.В. Селезнева¹, Н.В. Баранов^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 28 сентября 2011 г.)

Впервые синтезированы поликристаллические образцы интеркалированных соединений Cu_xHfSe₂ и проведены измерения их электросопротивления на постоянном и переменном токе (частотой 200 Hz–150 kHz) в области температур 80–300 К. Показано, что интеркаляция атомов меди между трехслойными блоками Se–Hf–Se приводит к росту электросопротивления образцов и более ярко выраженному активационному характеру его температурной зависимости. Выявлена зависимость электросопротивления образцов Cu_xHfSe₂ от времени при комнатной температуре, наличие которой связывается с присутствием ионов меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-00441-а) и программы Минобрнауки РНП.2.1.1.1682.

1. Введение

Обширный класс материалов, обладающих естественной слоистой структурой, составляют дихалькогениды переходных элементов IV и V групп Периодической таблицы. Особенностью их кристаллического строения является наличие блоков MX₂ (*M* — переходный металл, *X* — халькоген), между которыми осуществляется слабая ван-дер-ваальсова связь. Внедрение в межблочные промежутки различных атомов и ионов (интеркаляция) приводит к существенным изменениям состояния и физических свойств интеркалированных соединений по сравнению с исходными матрицами. Среди подобных соединений наиболее изученными являются дихалькогениды титана и материалы на их основе, создаваемые путем интеркаляции 3*d*- и 4*f*-элементов.

Диселенид гафния является химическим и структурным аналогом диселенида титана и относится к классу материалов с квазидвумерной структурой, описывающейся в рамках структурного типа CdI₂. По сравнению с TiSe₂ вследствие увеличения параметров элементарной ячейки диселенид гафния обладает большей шириной ван-дер-ваальсовой щели [1] и с этой точки зрения взаимодействие между слоями HfSe₂ должно быть еще более ослабленным, а двумерный характер его структуры — проявляться в большей степени. Значительная часть имеющихся работ по изучению дихалькогенидов гафния посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям зонной структуры [2,3]. Было показано, что *p*-орбитали халькогена и *s*–*p*-орбитали металла формируют антисвязывающую и связывающую орбитали. Внутри образующейся щели локализованы *d*-орбитали металла, расщепление которых обусловлено полем лигандов и тригональными искажениями октаэдрического окружения. Незаполненная орбиталь *d*_{z²} имеет самую

низкую энергию и образует зону проводимости. Степень гибридизации *p*-состояний халькогена и *d*-состояний металла зависит от природы халькогена и увеличивается в ряду от HfS₂ к HfTe₂ [3].

Особенности электронного строения приводят и к существенному отличию свойств дихалькогенидов гафния от свойств дихалькогенидов титана. Так, в частности, фазовый переход, приводящий к возникновению состояния с волной зарядовой плотности в TiSe₂, отсутствует в диселениде гафния. Как показано при исследовании квазибинарной системы Ti_{1–x}Hf_xSe₂, при увеличении содержания гафния электросопротивление резко возрастает, а температура фазового перехода снижается. Это обстоятельство связывается с тем, что исчезает перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, характерное для диселенида титана [4].

Данные, полученные при исследованиях оптического поглощения и отражения, показали, что между валентной зоной и зоной проводимости HfSe₂ существует энергетическая щель 1.13–1.33 eV [5]. Вследствие этого диселенид гафния обладает значительно большим электросопротивлением по сравнению с диселенидом титана и проявляет полупроводниковые свойства. Полупроводниковый характер проводимости HfSe₂ был подтвержден в ряде экспериментальных работ при исследовании электрических свойств поли- и монокристаллических образцов [6,7]. Однако энергии активации проводимости, полученные из измерений электросопротивления, были значительно меньшими, чем полученные из оптических экспериментов, и составляли от 0.14 до 0.6 eV. Значительно меньшие по сравнению с шириной запрещенной зоны энергии активации могут быть связаны с явлением самоинтеркаляции атомов металла, приводящим к появлению в запрещенной зоне примесных состояний, что наблюдалось в дихалькогенидах титана [8] и ниобия [9].

Различие в характере химической связи внутри слоя и между слоями приводит к сильной анизотропии физических свойств дихалькогенидов переходных металлов. В частности, проводимость в направлении, перпендикулярном слоям, существенно ниже, чем в направлении, параллельном слоям [10]. Особенности такого переноса проявляются в электрических свойствах указанных материалов. Так, при изучении электросопротивления монокристаллов дисульфида гафния в направлении оси c были обнаружены весьма интересные особенности, заключающиеся в изменении электросопротивления под действием приложенного напряжения [11].

О получении и физических свойствах интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов гафния известно очень немного. Имеющиеся работы посвящены в основном низкотемпературному внедрению атомов щелочных металлов из растворов [12] или из пара [13]. Практически не исследованы свойства диселенида гафния, интеркалированного переходными металлами. При исследовании диселенида титана интеркалированного различными $3d$ -элементами ($M_x\text{TiSe}_2$), было показано, что при увеличении порядкового номера M -атомов (Fe, Co, Ni) положение примесных $3d$ -состояний сдвигается к более низким энергиям и гибридизация этих состояний с валентной зоной оказывается более сильной. Следствием этого является деформация кристаллической решетки, сопровождающаяся уменьшением параметра c элементарной ячейки [14,15]. С этой точки зрения такая тенденция должна сохраняться и при внедрении атомов меди, замыкающей ряд переходных элементов. Вместе с тем в ряде экспериментальных работ было показано, что при внедрении меди в дихалькогениды титана происходит увеличение параметра c [16,17]. На основании результатов расчета распределения электронной плотности в дисульфиде титана, интеркалированном медью [18], был сделан вывод, что ионы меди не образуют ковалентных связей со слоями TiX_2 и что медь в данном соединении может обладать значительной подвижностью, а интеркалированные медью соединения на основе дихалькогенидов переходных металлов могут рассматриваться в качестве перспективных электродных материалов.

Такое качественное отличие влияния меди на структурные и электронные характеристики интеркалированных соединений, установленное для дихалькогенидов титана, требует более широких исследований медьсодержащих интеркалированных материалов на основе других квазидвумерных матриц.

Настоящая работа посвящена исследованию электрических свойств диселенида гафния при его интеркаливании атомами меди.

2. Эксперимент

Дихалькогенид гафния синтезировался методом твердофазных реакций из исходных элементов в вакууми-

рованных кварцевых ампулах. Синтез и последующие гомогенизирующие отжиги производились при температуре 800°C . Приготовленный таким образом диселенид гафния был использован и для синтеза по той же методике образцов Cu_xHfSe_2 ($x = 0.05, 0.1, 0.18$). Рентгенографическая аттестация полученных образцов и последующее определение структурных характеристик осуществлялись на дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Измерения электросопротивления осуществлялись на прессованных и спеченных образцах цилиндрической формы диаметром 4.2 mm и длиной 10 mm. Для улучшения качества токоподводящих контактов на торцевые поверхности образцов наносилась проводящая паста на основе серебра, что обеспечивало их эквивалентность и равенство значений тока во всех поперечных сечениях образцов. Электросопротивление образцов определялось с использованием как постоянного, так и переменного тока в интервале температур 80–300 K. При измерениях на постоянном токе было обнаружено, что образцы при понижении температуры приобретали очень высокое сопротивление. В связи с этим предпочтение было отдано двухзондовому методу, с помощью которого были получены представленные далее результаты. Величина тока в цепи определялась по измерению падения напряжения на известном эталонном сопротивлении, включенном последовательно с образцом. Такая же схема была использована и при измерениях электросопротивления на переменном токе. При этом частота пропускаемого тока варьировалась в диапазоне 0.2–150 kHz.

3. Результаты

Рентгенографическая аттестация полученных образцов показала отсутствие в них посторонних фаз. Структура всех полученных материалов описывалась в рамках структурного типа CdI_2 . Параметры элементарной ячейки HfSe_2 , которые представлены в таблице, соответствовали значениям, полученным в других работах [1,3].

Данные, приведенные в таблице, показывают, что при внедрении меди происходит увеличение как параметра a , так и параметра c , при этом отношение c/a остается практически неизменным. Эти данные служат еще одним экспериментальным подтверждением сделанных ранее выводов [18] о том, что медь в интеркалированных соединениях не образует ковалентных связей со слоями исходной матрицы в отличие от внедрения других $3d$ -элементов.

Параметры элементарной ячейки a и c для образцов Cu_xHfSe_2

Образец	a , Å	c , Å
HfSe_2	3.742(3)	6.153(9)
$\text{Cu}_{0.05}\text{HfSe}_2$	3.746(3)	6.155(6)
$\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$	3.748(2)	6.158(9)
$\text{Cu}_{0.18}\text{HfSe}_2$	3.751(5)	6.179(1)

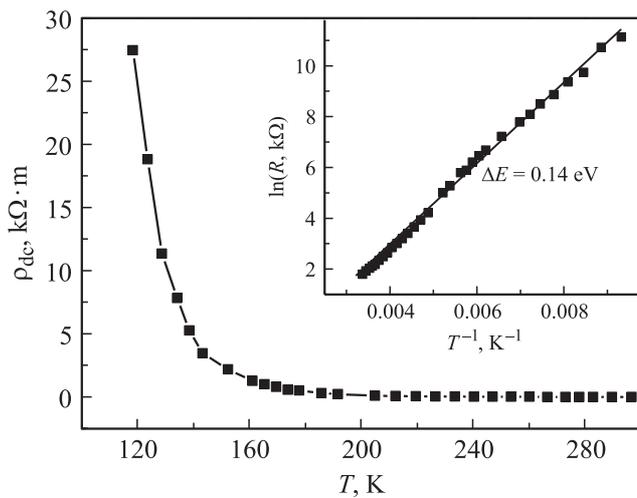


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления диселенида гафния на постоянном токе. На вставке — зависимость логарифма электросопротивления HfSe₂ от обратной температуры.

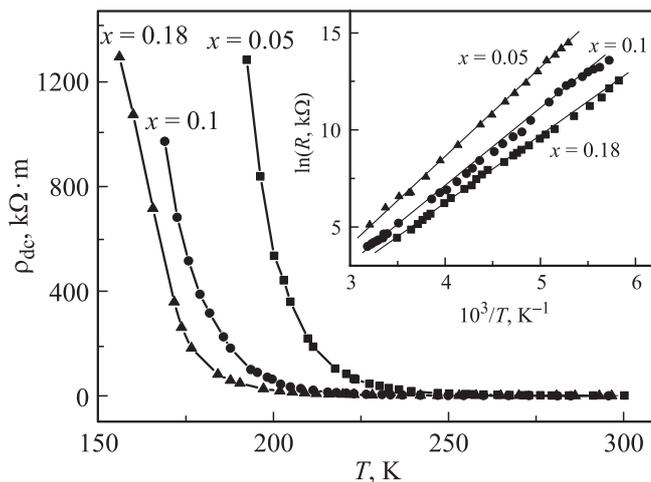


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления на постоянном токе для образцов Cu_xHfSe₂. На вставке — зависимость логарифма электросопротивления Cu_xHfSe₂ от обратной температуры.

Температурная зависимость удельного электросопротивления на постоянном токе (ρ_{dc}) HfSe₂ в области температур 80–300 К представлена на рис. 1. Эта зависимость демонстрирует достаточно резкое возрастание сопротивления при охлаждении ниже 150 К и переход образца в высокорезистивное состояние. На этом же рисунке показана зависимость $\ln R(1/T)$, линейный характер которой позволил определить энергию активации, составляющую 0.14 eV, что совпадает с данными, полученными другими авторами [5].

На рис. 2 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления на постоянном токе ρ_{dc} для интеркалированных образцов Cu_xHfSe₂. Видно, что при внедрении меди электросопротивление образцов

не уменьшается, как этого следовало бы ожидать, а возрастает. Зависимости $\rho_{dc}(T)$ являются характерными для полупроводникового характера проводимости, а энергии активации, определенные из наклона зависимостей $\ln R_{dc}(1/T)$ составляют 0.4, 0.34 и 0.3 eV для образцов с $x = 0.05$, 0.1 и 0.18 соответственно. Резкое возрастание электросопротивления при понижении температуры свидетельствует об усилении диэлектрических свойств исследуемых образцов по сравнению с исходным диселенидом гафния.

Резкое увеличение сопротивления в интеркалированных образцах, возможно, связано с локализацией носителей заряда, что в большей степени проявляется для состава с $x = 0.05$, при котором можно считать распределение меди в решетке диселенида гафния в наибольшей степени статистическим. Локализация электронов проводимости отмечалась и для дихалькогенидов тантала, интеркалированных 3d-переходными металлами, причем степень такой локализации возрастала при увеличении порядкового номера интеркаланта, что отчетливо проявлялось в соответствующем увеличении электросопротивления [19]. В этом случае энергию активации можно связать с прыжковым характером проводимости, а ее уменьшение при увеличении содержания меди — с возрастанием концентрации центров локализации. При этом резкое возрастание электросопротивления при понижении температуры может отвечать уменьшению вероятности таких прыжков, носящих активационный характер. Подобный эффект при малом содержании интеркаланта ($x = 0.03$ – 0.06) наблюдался в работе, посвященной изучению транспортных свойств Fe_xTiSe₂, V_xTiSe₂ [20]. Реализации прыжкового механизма может способствовать и то, что медь в исследуемых соединениях может присутствовать в разных валентных состояниях (Cu⁺ и Cu²⁺). Ранее проведенные исследования системы (Cu, Cr)–HfSe₂ с помощью ЭПР-спектроскопии показали наличие в этих образцах ионов меди в состоянии Cu²⁺ [21].

При измерении электросопротивления интеркалированных образцов на постоянном токе было замечено, что величина тока, протекающего в цепи, не была стабильной, а имела тенденцию увеличиваться с течением времени. Особенно это явление было заметно при измерениях вблизи комнатной температуры, а по мере охлаждения этот эффект не обнаруживался. Вследствие этого для уменьшения погрешности измерения электросопротивления производились при кратковременном (~ 2 с) включении тока через образец. В связи с этим в дополнение к экспериментам на постоянном токе по такой же двухзондовой методике и на тех же образцах нами были проведены измерения электросопротивления с использованием переменного тока (R_{ac}) в области частот от 0.2 до 150 кГц. Зависимости удельного электросопротивления от частоты для всех образцов характеризуются уменьшением ρ_{ac} с ростом частоты, как в качестве примера показано на рис. 3 для Cu_{0.1}HfSe₂ при различных температурах. Полученные результаты

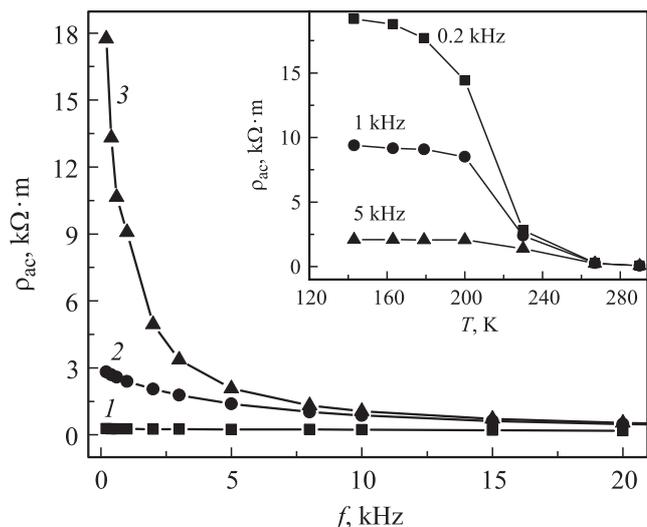


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления от частоты переменного тока для образца $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ при температурах 267 К (1), 230 К (2) и 179 К (3). На вставке — температурные зависимости удельного электросопротивления для образца $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ при разных частотах переменного тока.

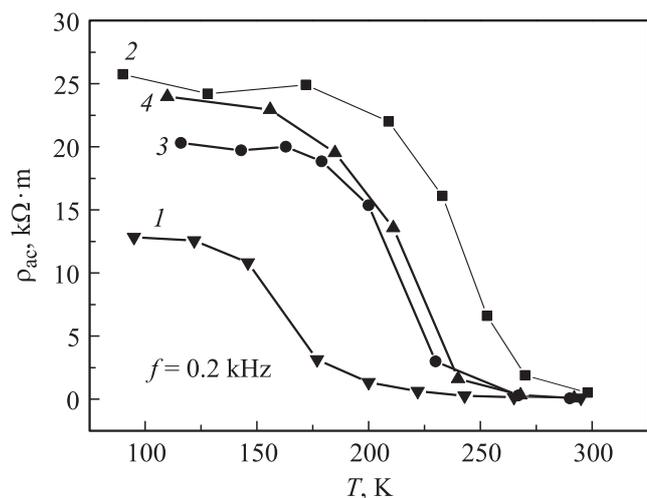


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления на переменном токе (0.2 kHz) для образцов Cu_xHfSe_2 , где $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.18 (4).

свидетельствуют о том, что наиболее резко зависимость электросопротивления от частоты проявляется при низких температурах, а вблизи комнатной температуры становится менее выраженной. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho_{ac}(T)$ для всех исследованных образцов на частоте 200 Hz показаны на рис. 4. Так же как и при измерениях на постоянном токе, наблюдается увеличение сопротивления при понижении температуры. Однако значения ρ_{ac} при низких температурах оказываются значительно меньшими, чем ρ_{dc} , а при уменьшении температуры ниже ~ 200 К при неизменной частоте проявляют тенденцию к установлению

некоторой постоянной величины. Наблюдающиеся особенности температурных и частотных зависимостей ρ_{ac} могут быть связаны с наличием в резистивном состоянии образцов как активной, так и емкостной составляющей. Простейшая эквивалентная схема, описывающая состояние образцов, может быть представлена как параллельное соединение этих элементов. Такая модель использовалась в работе [11] для объяснения электрических свойств монокристаллов дисульфида гафния на переменном токе и является распространенной при анализе данных импедансной спектроскопии. Подобная схема качественно объясняет наблюдаемое уменьшение ρ_{ac} с ростом частоты, поскольку реактивное сопротивление в этом случае обратно пропорционально частоте. В случае неизменной частоты стремление электросопротивления к постоянному значению при понижении температуры также связано с наличием емкостной составляющей, шунтирующее действие которой возрастает при увеличении омического сопротивления образца (рис. 1 и 2). Для получения более определенных заключений относительно активной и реактивной составляющих сопротивления при разных температурах и частотах и установления более адекватной эквивалентной схемы резистивного состояния необходимо проведение специальных исследований с использованием методики импедансной спектроскопии. Эта методика позволяет получить сведения о вкладах объема и границ зерен в электросопротивление поликристаллических образцов, а также может дать важные сведения о механизме переноса заряда в исследуемых материалах [22].

Для более подробного исследования ранее упоминавшихся временных эффектов при измерениях сопротивления на постоянном токе нами были проведены специальные исследования в изотермических условиях при комнатной температуре (296 ± 2 К) по измерению тока в цепи с течением времени. Было обнаружено, что при непрерывном пропускании тока его величина возрастала в течение продолжительного времени. При этом не было выявлено сколько-нибудь заметного повышения температуры образца, которое при полупроводниковом характере проводимости могло бы приводить к возрастанию тока вследствие уменьшения сопротивления образца. Наблюдаемое увеличение тока в цепи при постоянном напряжении источника указывает на уменьшение электрического сопротивления образца с течением времени. Временные зависимости электросопротивления $R(t)$ образца $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ при комнатной температуре, рассчитанного по этим данным, представлены на рис. 5. Зависимость $R(t)$ указывает на наличие в системе релаксационного процесса, который длится после включения напряжения, как это видно из рисунка, примерно 220 min (кривая 1). После достижения такого стационарного состояния цепь разрывалась, и начиная с этого момента ток через образец пропускался кратковременно через некоторые промежутки времени. В этом случае с течением времени наблюдалось уменьшение величины тока в цепи. Такое

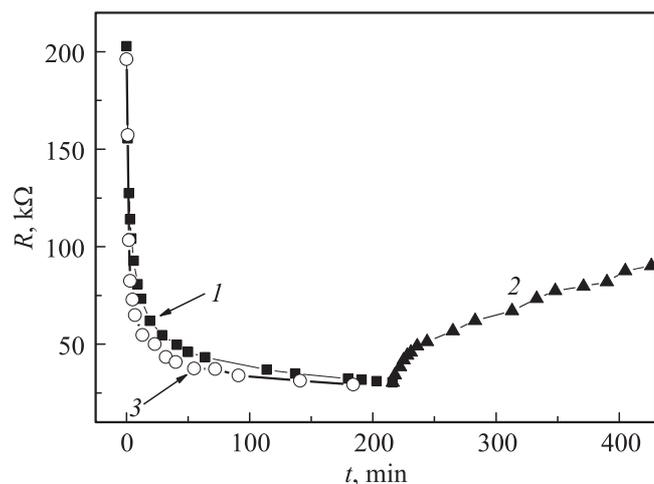


Рис. 5. Зависимости электросопротивления образца $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ от времени при непрерывном пропускании постоянного тока (1, 3) и после выключения тока в цепи (2). Необходимые пояснения содержатся в тексте статьи.

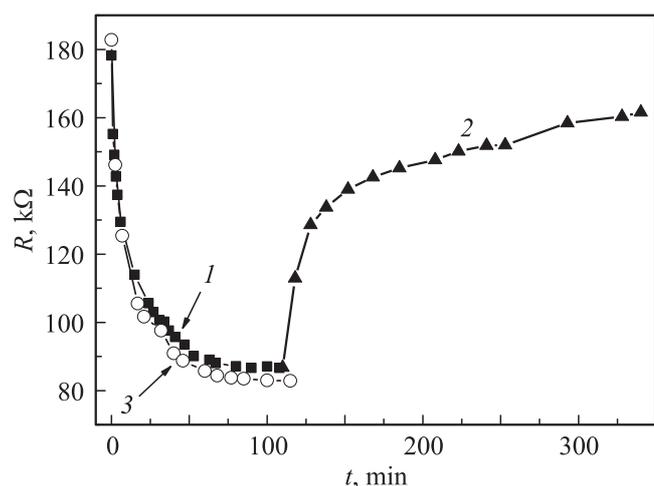


Рис. 6. Зависимости электросопротивления образца $\text{Cu}_{0.18}\text{HfSe}_2$ от времени при непрерывном пропускании постоянного тока (1, 3) и после выключения тока в цепи (2).

поведение свидетельствовало об изменении состояния образца с течением времени, что проявлялось в росте электросопротивления (кривая 2 на рис. 5), который продолжался значительно большее время. Спустя 25 h электросопротивление образца практически возвращалось к исходному значению на кривой 1 (см. начальное значение на кривой 3). Как показано на рис. 5, при повторном непрерывном пропускании тока (кривая 3) зависимость $R(t)$ практически совпадает с кривой 1. Эти данные свидетельствуют об обратимом изменении состояния образца. Качественно подобные результаты были получены нам и для образца $\text{Cu}_{0.18}\text{HfSe}_2$ (рис. 6) с той разницей, что наблюдаемые процессы протекали в нем более интенсивно. Как видно из кривой 1 (рис. 6), время установления стационарного состояния в образце

при включенном напряжении составляло 110–120 min, а время восстановления первоначального состояния при отсутствии тока в цепи составляло 9 h.

Природа подобных зависимостей не может быть установлена только на основании проведенных экспериментов, однако, поскольку в исходном соединении HfSe_2 изменения сопротивления образца со временем не наблюдались, эти эффекты можно связать с наличием ионов меди в интеркалированных образцах. Временная зависимость сопротивления может быть связана с возникновением некоторого пространственного заряда как внутри отдельных кристаллитов, так и на межзеренных границах. Обнаруженное изменение резистивного состояния исследованных образцов Cu_xHfSe_2 при воздействии электрического поля можно назвать процессом электроформирования, кинетика которого зависит от содержания меди в образцах. Природа такого процесса требует дальнейших исследований, однако полученные результаты представляют интерес и могут служить основой для рассмотрения данных материалов в качестве функциональных элементов, влияющих на параметры электрических цепей как постоянного, так и переменного тока.

4. Заключение

Впервые были синтезированы поликристаллические образцы диселенида гафния, интеркалированные атомами меди, и проведены исследования их электрических характеристик в постоянных и переменных электрических полях. Данные, полученные на постоянном токе, показали, что электросопротивление образцов при внедрении меди возрастает. Такое поведение может быть следствием локализации носителей заряда и возникновения прыжковой проводимости в системе разновалентных ионов меди. Для качественного анализа частотных зависимостей электросопротивления была использована простейшая модель, включающая параллельно соединенные активное сопротивление и емкость. Эта модель удовлетворительно описывает характер зависимостей электросопротивления при изменениях частоты переменного тока и температуры. Впервые получены данные о зависимости параметров электрической цепи, содержащей образцы Cu_xHfSe_2 , от времени, свидетельствующие об изменении резистивного состояния образцов под действием электрического поля. Показано, что процесс электроформирования носит обратимый характер. При отсутствии электрического тока в цепи происходит возвращение образцов к исходному состоянию. Найдено, что скорость установления стационарного состояния возрастает при увеличении концентрации меди в образцах.

Список литературы

- [1] R. Gamble. J. Solid State Chem. **9**, 358 (1974).
- [2] C. Kreis, S. Werth, R. Adelung, L. Kipp, M. Skibovski, E.E. Krasovskii, W. Schattke. Phys. Rev. B **68**, 235 331 (2003).

- [3] A.H. Reshak, S. Auluck. *Physica B* **363**, 25 (2005).
- [4] I. Taguchi. *J. Phys. C* **14**, 3221 (1981).
- [5] D.L. Greenaway, R. Nitsche. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1445 (1965).
- [6] D. Hodul, M.J. Sienko. *Physica* **99B**, 215 (1980).
- [7] K. Radhakrishnan, K. Pilla. *Asian J. Chem.* **20**, 3774 (2008).
- [8] M. Inoue, M. Koyano, H. Negishi, Y. Ueda, H. Sato. *Phys. Status Solidi B* **132**, 295 (1985).
- [9] K. Selte, E. Bjerkelund, A. Kjekshus. *J. Less-Common.Met.* **11**, 14 (1966).
- [10] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [11] S. Ahmed, P.A. Lee. *J. Phys.* **6**, 593 (1973).
- [12] Y. Onuki, R. Inada, S. Tanuma, S. Yamanaka, H. Kamimura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 880 (1982).
- [13] M. Kamaratos, D. Vlachos, C.A. Papageorgopoulos, A. Schellenberger, W. Jaegermann, C. Pettenkofer. *J. Phys.: Cond. Matter.* **14**, 8979 (2002).
- [14] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов. *Л.С. Красавин. ФТТ* **42**, 2029 (2000).
- [15] В.Г. Плещев, Н.В. Топорова, А.Н. Титов, Н.В. Баранов. *ФТТ* **46**, 1153 (2004).
- [16] А.А. Титов, А.И. Меренцов, А.Е. Карькин, А.Н. Титов, В.В. Федоренко. *ФТТ*, **51**, 217 (2009).
- [17] Y. Tazuke, K. Kuwazawa, Y. Onishi, T. Hashimoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2534 (1991).
- [18] A.H. Reshak. *J. Phys. Chem. A* **113**, 1635 (2009).
- [19] F.J. Di Salvo, J.A. Wilson, J.V. Warszczak. *Phys. Rev. Lett.* **36**, 885 (1976).
- [20] M. Sasaki, A. Ohnishi, T. Kikuchi, M. Kitaura, K. Shimada, H.-J. Kim. *J. Low Temp. Phys.* **161**, 375 (2010).
- [21] В.Г. Плещев, Н.В. Баранов, Д.А. Шишкин, А.В. Королев, А.Д. Горлов. *ФТТ*, **53**, 1950 (2011).
- [22] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. *Основы импедансной спектроскопии композитов*. Изд-во БГУ. Минск (2005) 150 с.